

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-148385

(P2001-148385A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup> (参考)

H 0 1 L 21/3205

H 0 1 L 21/304

6 4 7 A

5 F 0 3 3

21/304

6 4 7

21/88

M

K

審査請求 有 請求項の数27 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-329324

(22) 出願日

平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 青木 秀充

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 宮盛 浩昭

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100086645

弁理士 岩佐 義幸

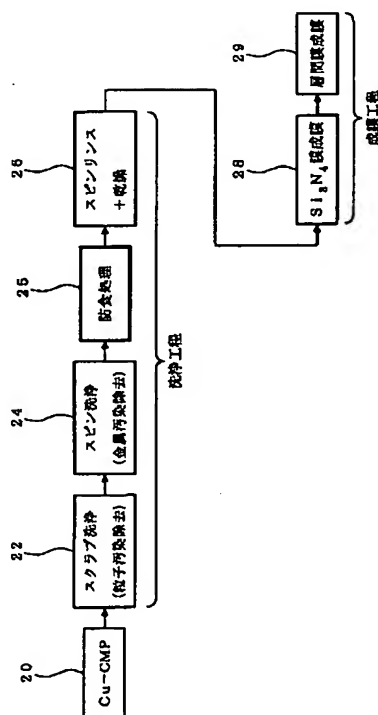
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ウェハおよび半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅または銅合金よりなる金属配線と、銅拡散抑止絶縁膜との間の密着性不良の問題を解決し、かつ、ヒロックの発生を防止した半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 スピン洗浄工程24で銅表面を清浄化した後に防食処理工程25で、ウェハ表面を処理し、Cu配線17の表面を防食処理する。防食液は、1%のBTAを添加したBTA水溶液を用意し、半導体ウェハを回転させながら、BTA水溶液を1リットル/分の流量で10秒間、ウェハ表面に吹きかけ、Cu膜の防食を行う。Cu配線17の表面にCu-BTA化合物が防食膜として生成されるので、大気中に放置してもCu配線の表面が酸化されない。このため、その後にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を成膜しても、Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面の良好な密着性が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】銅または銅合金が露出した半導体基板の表面に銅拡散抑止絶縁膜を成膜する前に、防食剤を添加した水溶液で防食処理することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】銅または銅合金が露出した前記半導体基板は、ダマシン法により銅または銅合金よりなる金属配線が形成された半導体基板であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】前記銅または銅合金を化学機械研磨 (CMP) した後の洗浄工程の間に、前記防食処理を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄液で処理した直後に行うことを特徴とする請求項 1、2 または 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の際に、その洗浄液に防食剤を添加し、洗浄と同時に行うことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】前記洗浄液は、カルボン酸系洗浄液であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】前記防食剤は、窒素 2 個の複素四員環化合物、または窒素 3 個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】前記複素四員環化合物はインダゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】前記複素五員環化合物は、ベンゾトリアゾール、オートルトリアゾール、メートルトリアゾール、ピートルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、またはジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】前記防食剤の添加率は、1 ppm ~ 5 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】前記防食剤は、芳香族ベンゼン環を有する化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】前記芳香族ベンゼン環を有する化合物は、ガリク酸またはタンニン酸であることを特徴とする請求項 11 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】前記ガリク酸またはタンニン酸の添加率は、0.01 ~ 5 % であることを特徴とする請求項 1

2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】前記銅拡散抑止絶縁膜は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  または  $\text{SiON}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】銅または銅合金よりなる金属配線を有する半導体ウェハをダマシン法により製造する方法において、金属を CMP 処理して、前記金属配線を形成する工程と、

10 前記 CMP 処理の後に洗浄する間に、防食剤を添加した水溶液で、前記金属配線の表面を、防食処理する工程と、を含むことを特徴とする半導体ウェハの製造方法。

【請求項 16】前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の直後に行うことを特徴とする請求項 15 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 17】前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の際に、その洗浄液に防食剤を添加し、洗浄と同時に行うことを特徴とする請求項 16 記載の半導体ウェハの製造方法。

20 【請求項 18】前記洗浄液は、カルボン酸系洗浄液であることを特徴とする請求項 17 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 19】前記防食剤は、窒素 2 個の四員環化合物、または窒素 3 個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 15 ~ 18 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

30 【請求項 20】前記四員環化合物はインダゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 19 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 21】前記複素五員環化合物は、ベンゾトリアゾール、オートルトリアゾール、メートルトリアゾール、ピートルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、またはジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項 19 記載の半導体ウェハの製造方法。

40 【請求項 22】前記防食剤の添加率は、1 ppm ~ 5 % であることを特徴とする請求項 15 ~ 21 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 23】前記防食剤は、芳香族ベンゼン環を有する化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 15 ~ 18 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 24】前記芳香族ベンゼン環を有する化合物は、ガリク酸またはタンニン酸であることを特徴とする請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

50 【請求項 25】前記ガリク酸またはタンニン酸の添加率は、0.01 ~ 5 % であることを特徴とする請求項 2

## 3

4 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 26】請求項 15～25 のいずれかに記載の方法により製造された半導体ウェハであって、前記金属配線の表面に、銅と前記防食剤との化合物よりなる防食膜が形成されていることを特徴とする半導体ウェハ。

【請求項 27】前記化合物は、銅とベンゾトリアゾール (BTA) の化合物である銅-BTAであることを特徴とする請求項 26 記載の半導体ウェハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェハの製造方法、特に、銅または銅合金が露出した半導体装置の洗浄工程を含む半導体ウェハの製造方法に関し、さらには、このような半導体ウェハを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の金属配線の材料として、銅または銅を 80% 以上含有する銅合金 (以下、Cu と記す) が用いられつつある。Cu を用いた配線は、一般に、ダマシン法により作製される。図 7 は、ダマシン Cu 配線を作製する従来の半導体装置の製造方法の工程を示す。また図 8 は、この製造工程における半導体ウェハの部分断面を示す。

【0003】図 8 (A) に示すように、半導体基板 10 または図示しない層間膜上にシリコン酸化膜 (以下、SiO<sub>2</sub> 膜と記す) などの絶縁膜 12 が形成され、絶縁膜の一部に配線が形成される。配線溝の内側に Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> などのバリア膜 14 が形成され、シード用の Cu 膜 15 がスパッタ法または CVD 法により形成され、電解メッキにより Cu 16 が付着される。

【0004】以上の半導体ウェハ 1 を洗浄装置にロードして、図 7 の Cu-CMP 工程 20 で、配線溝内に Cu を残して、上部の Cu を除去して、図 8 (B) に示すように、Cu 配線 17 を形成する。

【0005】次に、スクラブ洗浄工程 22 で、ブラシスクラブ等の洗浄処理によって粒子汚染を除去し、続いてスピンの洗浄工程 24 で、カルボン酸系 (シュウ酸等) の洗浄液で金属汚染を除去する。続いて、スピンリンス・乾燥工程 26 でリンス、乾燥して、洗浄装置からアンロードされる。

【0006】その後、成膜工程 28 で、半導体ウェハの表面上に、シリコン窒化膜 (以下、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と記す)、SiON などの Cu 拡散抑止絶縁膜を成膜するために、成膜装置に送られ、図 8 (C) に示すように、半導体ウェハ表面に、例えば Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 18 が成膜される。その後、SiO<sub>2</sub> などの層間膜 19 が成膜される。

【0007】以上の製造工程では、半導体ウェハが、CMP 後洗浄が終わって洗浄装置から取り出した後、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成膜装置の真空室にロードされるまでの間、半導

## 4

体ウェハは大気中に放置される。この放置時間は、成膜装置にロードされるまでの待ち時間に依存するが、実際の製造現場においては日単位で待つことが想定される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の半導体装置の製造方法では、大気に曝された半導体ウェハに Cu 拡散抑止絶縁膜を成膜すると Cu 表面と Cu 拡散抑止絶縁膜との間の界面の密着性が劣化するという問題があった。

10 【0009】また、Cu 拡散抑止絶縁膜の成膜中、またはその後の工程において、膜の応力が加わったり熱処理が施されたときに、Cu 配線の表面にヒロック (hill lock) が発生することがあった。

【0010】前述したような Cu/Cu 拡散抑止絶縁膜界面の密着不良があると、Cu 配線に電流が流れたときの電流ストレスにより、Cu が Cu 配線と Cu 拡散抑止絶縁膜との間の隙間に入り込み、隣りの配線との間でショートが発生し、半導体装置の信頼性を低下させるという問題を生じる。また、Cu 配線表面にヒロックが発生すると、半導体装置の信頼性を低下させる。

【0011】本出願の発明者らは、その原因を究明したところ、次のようなことがわかった。すなわち、CMP 後洗浄後、Cu 拡散抑止絶縁膜の成膜前にウェハが大気に曝されると、Cu 配線の表面が酸化されて CuO<sub>x</sub> (以下、CuO と記す) が形成され、これが密着性の不良の原因となっていることである。また、Cu 配線の表面上に CuO が不均一に形成される、すなわち形成された箇所と形成されない箇所が分布して存在するような場合に、ヒロックが発生することがある。

30 【0012】したがって、本出願の発明者らは、Cu 拡散抑止絶縁膜の成膜前に、半導体ウェハが大気に曝されても、Cu 配線表面が酸化されず、したがって Cu 配線表面に CuO が形成されないようにすれば良いことに思い至った。

【0013】したがって本発明の目的は、大気に曝されても、Cu 配線の表面が酸化されない半導体ウェハを提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、このような半導体ウェハの製造方法を提供することにある。

40 【0015】本発明のさらに他の目的は、Cu 拡散防止絶縁膜との密着性不良の問題を解決した半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0016】本発明のさらに他の目的は、ヒロックの発生を防止した半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体ウェハの製造方法によれば、ダマシン Cu 配線を形成するための Cu-CMP 後の洗浄処理工程の中で、防食剤を添加した水溶液で処理することにより、Cu 配線表面に Cu と

防食剤との化合物よりなる防食膜を形成する。この膜が存在することにより、Cu配線表面の酸化の防止を図ることができる。したがって、次工程のCu拡散抑止膜を成膜する工程の前に、半導体ウェハが大気に曝されても、Cu配線表面が酸化されないので、成膜されたCu拡散抑止絶縁膜の密着性が良好となる。また、CuO膜が形成されないで、熱処理工程によりCu配線表面にヒロックが生じることはない。

【0018】Cu配線からCuの拡散を抑止するためには、配線上に被覆される絶縁膜は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_\text{N}$ 、 $\text{SiO}_2$  などがある。

【0019】Cuの防食剤として代表的なものはベンゾトリアゾール(BTA)が知られている。BTAを半導体装置の配線形成の際に用いる技術は、特開平8-64594「配線の形成方法」、および特開平11-40526号公報「配線形成方法及び半導体装置の製造方法」に既に開示されている。これら技術は、CMPと同時に、あるいはCMP直後にBTAをCu表面に接触させて、防食の効果を上げている。

【0020】本発明は、これら従来技術とは異なり、CMP後の洗浄処理の工程の中で、防食剤を添加した水溶液で金属配線表面を処理することを特徴としている。

【0021】さらに本発明者らは、防食剤として、窒素2個の四員環化合物、または窒素3個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか1種、またはこれらの2種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

【0022】窒素3個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素3個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、*o*-トリルトリアゾール、*m*-トリルトリアゾール、*p*-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット42(2, 2'-[[ (メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル) メチル] イミノ] ビスエタノール) 等も好適に使用される。

【0023】これら防食剤の添加率は、1ppm以上で効果を示すことが確認された。また、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

【0024】この他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01~5%とするのが好適である。

【0025】以上のような防食剤を添加した水溶液(防食液)による処理は、CMP後洗浄装置の中で、連続シークェンスとして行う必要がある。というのは、例えば、金属汚染除去のためのスピンの洗浄後に続いて、防食処理を行うが、この工程間に時間の不連続があると、金属表面にCuOが形成されるおそれがあるからである。

【0026】このような問題を避けるためには、金属汚染除去のためのスピン洗浄時に、洗浄液に防食液を混合して、洗浄と防食処理を同時に施すようにしてもよい。

【0027】

【発明の実施の形態】

【0028】

【第1の実施形態】図1は、本発明の第1の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。図7の従来の製造方法と異なる点は、防食処理工程25が付加されたことである。したがって、図1において図7と同じ工程は、同一の参照番号を付して示している。なお、この実施形態において製造される半導体装置は、図8で説明したものと同じものとする。

【0029】Cu-CMP工程20では、図8(A)の構造の半導体ウェハ1に形成された絶縁膜12上のCu(シードCu15、メッキCu16)とバリア膜14をCMPで研磨して除去し、Cu配線17を形成する(図8(B)参照)。なお、CMPのスラリーにBTAなどの防食剤を添加して、Cu表面が酸化されるのを防止することが知られている。

【0030】Cu-CMP後は、半導体ウェハ表面は、研磨砥粒および研磨屑などの粒子、金属、スラリーなどが付着し、汚染されている。

【0031】スクラブ洗浄工程22では、まず、回転するブラシに電解イオン水、溶存水素水などの洗浄液をかけながら、ブラシを移動させて、粒子汚染を除去する。

【0032】次に、スピン洗浄工程24では、半導体ウェハを回転させながら、カルボン酸系であるシュウ酸の0.03%水溶液よりなる洗浄液を10秒間吹きかけ、金属汚染すなわち表面のCuOを除去し、純水でリンスする。なお、シュウ酸の濃度は0.01~1%水溶液であつてもよく、水溶液を吹きかける時間は10~30秒であつてもよい。シュウ酸以外に、クエン酸等の有機酸を使用してもよい。

【0033】次に、防食処理工程25で、ウェハ表面を処理し、Cu配線17の防食を行う。防食液は、1%のBTAを添加したBTA水溶液を用意し、半導体ウェハ1を回転させながら、BTA水溶液を1リットル/分の流量で10秒間、ウェハ表面に吹きかけ、Cu膜の防食を行った。

【0034】次のスピンリンス・乾燥工程26で、純水で15秒間リンスを行った後、乾燥させた。

【0035】さらに本発明者らは、防食剤として、窒素2個の複素四員環化合物、または窒素3個の複素五員環

もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか1種、またはこれらの2種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

【0036】窒素3個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素3個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、*o*-トリルトリアゾール、*m*-トリルトリアゾール、*p*-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット42(2, 2'-[[メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビス-エタノール)等も好適に使用される。

【0037】これら防食剤の添加率は、1ppm%以上で効果を示すことが確認された。また、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

【0038】この他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01~5%とするのが好適である。

【0039】以上のようにして得られた半導体ウェハを、数時間~数日間、大気の下に放置した後、成膜工程28で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜18をCVD法により400℃で10~15秒処理し、50nmの膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜18を成膜し、その上に、プラズマ酸化膜を400℃、70秒間処理して層間膜19を1.1μm成膜した(図8(C)参照)。

【0040】比較例として、上述の工程において、防食処理を行わない半導体ウェハを作製し、同様に数時間~数日間、大気の下に放置した後、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を成膜した。

【0041】本実施形態による製造の過程と、比較例のための製造の過程とにおいて、化学状態解析装置の一種であるTOF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)を用いて表面を観察し、酸化膜であるCuOおよび防食膜としてのCu-BTAの生成状態を調べた。TOF-SIMSは、試料(半導体ウェハ1)の表面に1次イオンをパルス状に照射して試料表面から2次イオンを発生させ、この2次イオンの質量とイオン数を計数することで、試料表面の化学的結合を壊さずに試料表面の化学的状態を解析する装置である。

【0042】Cu-BTA, CuOについては、スピリンス・乾燥工程26の後で、かつ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 成膜工

程28の前の状態のウェハを調べた。この結果を、図2~図4に示す。図2(A), (B)は、それぞれCuO, 図3は大気中に存在する有機物やイオン性物質、図4はCu-BTAについてのTOF-SIMS測定結果である。図2(A), 図4において、縦軸は強度(イオンカウント数を任意単位(AU)で表したものを)、横軸は質量数を示している。

【0043】図2(A)は、スピリンス・乾燥(図1の工程26)した半導体ウェハ1を7日間大気中に放置した後、TOF-SIMSによりCuO強度を測定したものである。図2(A)の測定結果からわかるように、本発明により防食処理(BTA処理)した半導体ウェハは、CuOの形成が抑制されていることがわかる。また、比較例(BTA処理なし)に示されるように、BTAが含まれるスラリーでCMPした半導体ウェハ1であっても、防食効果は少ないことがわかる。

【0044】図2(B)は、半導体ウェハ1をスピリンス・乾燥(図1の工程26)した後、大気中に放置した放置日数とCuO強度との関係を示すものである。図2(B)に示すように、比較例(BTA処理なし)は、放置日数の増加とともにCuO強度が増加し、Cuの酸化が進行しやすいことが判る。これに対して、実施例(BTA処理あり)は、放置日数が増加してもCuO強度の増加が緩やかであり、Cuの酸化が進行しにくいことが判る。

【0045】また、図3は、半導体ウェハ1をスピリンス・乾燥(図1の工程26)した後、大気中に放置した放置日数と有機物強度との関係を示すものである。ここで、有機物とはクリーンルーム内の大気中に浮遊している物質であり、壁や製造装置の塗料、あるいは製造装置の可動部分に付いている潤滑剤などから発生したものと推定される。

【0046】図3の比較例(BTA処理なし)に示されるように、BTAが含有されるスラリーでCMPした半導体ウェハ1であっても、有機物が付着しやすく、放置日数の増加とともに有機物の付着量が大幅に増加することが判る。

【0047】これに対して、実施例(BTA処理あり)は、放置日数が増加しても有機物強度の増加が緩やかであり、半導体ウェハ1の製造に有害な有機物やイオン性汚染物の付着を大幅に抑制できることが判る。

【0048】図4は、スピリンス・乾燥(図1の工程26)した半導体ウェハ1を7日間大気中に放置した後、TOF-SIMSによりCu-BTA強度を測定したものである。

【0049】図4の測定結果から明らかなように、防食処理した半導体ウェハ1については、防食膜としてのCu-BTAの存在が確認できた。また、比較例(BTA処理なし)に示されるように、BTAが含まれるスラリーでCMPした半導体ウェハ1であっても、Cu-BT

Aの残存量は少ないことが判る。さらに、図2の結果と合わせると、CuOがCu表面に形成されていると、Cu-BTAが形成されにくいことが判る。

【0050】次に、本実施形態により防食処理した半導体ウェハと、比較例として作製した前述の半導体ウェハであって、スピンリンス・乾燥工程26を行った後、1日放置後に、3日放置後に、7日放置後にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を成膜したもののについて、Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面の密着性の試験を行った。この試験は、1mmピッチで樹目状にラインが入れられたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上に粘着テープを張り付けてこれを引き剥がし、100個の樹目の中にウェハから剥がれたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の樹目の数を計数した。

Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面剥がれ数

		直後	1日放置	3日放置	7日放置
シュウ酸あり	BTA処理なし	5	10	19	44
	BTA処理あり	0	0	0	0

100個の樹目(1mm角)のうち剥がれた樹目の数

【0053】表2にBTA濃度とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥がれ数との関係を示す。密着性試験の方法は、各濃度のBTA水溶液に半導体ウェハ1を10秒間浸漬した後、上述のように粘着テープにSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜が付着した樹目の数を計数した。表2に示されるように、BTA濃度が1ppm~1%において、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥がれはなく、CuとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜との密着性が良好であることがわかる。BTA濃度は1%以上でも同様な効果が得られるが、BTAは水に対して2~5%以上は溶解しない。

【0054】

【表2】

BTA濃度	剥がれ数
1% (10000ppm)	0
0.50% (5000ppm)	0
0.10% (1000ppm)	0
0.05% (500ppm)	0
0.01% (100ppm)	0
0.0050% (50ppm)	0
0.0005% (5ppm)	0
0.0001% (1ppm)	0
0.00005% (0.5ppm)	4

30

40

シュウ酸処理	なし	なし	あり	あり
BTA処理	なし	あり	なし	あり
(7日放置後成膜)				
剥がれ数	40	30	44	0

【0057】表3の試験結果から、金属汚染の除去(シュウ酸処理)が行われていない半導体ウェハ1をBTA処理しても、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の密着性は改善できない。ま

【0051】試験結果を、表1に示す。これから明らかに、BTA処理なしのものについては、いずれのものについてもSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥がれが生じ、スピンリンス・乾燥工程26を行った後、大気中に放置してSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を成膜するまでの期間が長くなればなるほど、剥がれ数が多くなり、Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面の密着性が悪くなっていることがわかる。一方、BTA処理ありのものについては、7日放置後にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上に成膜したものであっても、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥がれはなく、Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の密着性が良好であることがわかる。

【0052】

【表1】

【0055】表3に、スピン洗浄(シュウ酸処理)24と防食処理(BTA処理)25との工程有無と、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥がれ数との関係を試験した例を示す。試験に使用した半導体ウェハ1は、スピンリンス・乾燥26を行い、これを7日間大気中に放置した後にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を成膜したものを使用した。

【0056】

【表3】

た、金属汚染の除去が行われた半導体ウェハ1であっても、BTA処理しなければ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の密着性は改善できない。このように、防食処理25はCu表面が清

50

浄処理された状態、すなわち、CuOや金属汚染などを除去した後で為されないことと効果がないことが判る。

【0058】また、他の防食剤として、酸化抑制効果のあるガリック酸の1%水溶液をBTA水溶液の代わりに用いて、半導体ウェハを作製し、大気中に1日、3日、7日放置したものについて、Cu配線のシート抵抗を測定した。比較のために、0.1%BTA水溶液、1%BTA水溶液で防食処理したもの、防食処理をしなかったものについて、シート抵抗の変化率を測定した。

【0059】測定結果を、図5に示す。未処理の半導体ウェハについては、大気中に放置する時間が長くなるに従ってCu配線のシート抵抗の変化が大きくなるが、BTA水溶液およびガリック酸水溶液で防食処理した半導体ウェハについては、シート抵抗の変化は小さかった。このことから、BTA水溶液およびガリック酸水溶液はいずれも、Cu配線の腐食を阻止し、シート抵抗の劣化に効果があることがわかる。

【0060】また、BTA水溶液およびガリック酸水溶液で防食処理した半導体装置について、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜成膜、あるいはシリコン酸化膜などの層間膜成膜時に400℃で5分間の熱処理を行っても、ヒロックの発生は確認されなかった。

【0061】

【第2実施形態】図6は、本発明の第2の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。第1の実施の形態と異なる点は、金属汚染を除去するスピン洗浄の際に、シュウ酸水溶液にBTAを添加することにより、図1の防食処理工程25を省略したものである。図6では、スピン洗浄（金属汚染防止処理+防食処理）工程を30で示している。その他の工程で、図1と同じ工程には、図1と同じ参照番号を付して示してある。

【0062】工程30では、例えば、0.03%のシュウ酸と、0.5%のBTAとを添加した水溶液を、半導体ウェハを回転させながら吹きかけ、その後、工程26でスピンリンスし、乾燥させた。ここで、シュウ酸はCMPで半導体ウェハ1に付着した金属汚染物および表面のCuO膜を除去する機能を有する。また、BTAは第1の実施形態と同様、防食機能を有し、BTAだけでなく、さらに本発明者らは、防食剤として、窒素2個の複素四員環化合物、または窒素3個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか1種、またはこれらの2種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

【0063】複素四員環化合物の一例は、インダゾールである。

【0064】窒素3個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素3個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリア

ゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット42（2, 2'-[[（メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル）メチル]イミノ]ビスエタノール）等も好適に使用される。

【0065】これら防食剤の添加率は、1ppm%以上で効果を示すことが確認された。また、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

【0066】この他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01~5%とするのが好適である。

【0067】本実施形態においても、第1の実施形態と同様に、Cu配線の表面上に防食膜が形成されることが確認された。また、本実施形態によれば、工程数を増やすことなく、Cu/Cu拡散抑止絶縁膜の密着性を改善することができる。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、CuまたはCu合金よりなるダマシン金属配線の表面上にCu拡散抑止絶縁膜を成膜した半導体装置において、金属配線とCu拡散抑止絶縁膜との間の密着性を改善することができ、また、金属配線表面にヒロックが発生しないので、信頼性の良い半導体装置を提供することが可能となった。

【0069】本発明に係る防食処理は、層間絶縁膜として低誘電率（Low-K）膜を使用し、このLow-K膜中にCu配線を形成する場合に重要となる。一般に、Low-K膜は、SiO<sub>2</sub>膜に比べて水分を含みやすく、従来の方法ではこの水分がCu配線に影響を及ぼし、Cu配線が酸化されやすくなる。しかし、本願発明の方法によれば、Cu配線とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜との密着性が高いので水分が進入しにくく、さらに、Cu配線表面が防食処理されているので、水分が進入しても酸化が抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図2】CuOについてのTOF-SIMS測定結果を示すグラフである。

【図3】有機物についてのTOF-SIMS測定結果を示すグラフである。

【図4】Cu-BTAについてのTOF-SIMS測定結果を示すグラフである。

【図5】シート抵抗の測定結果を示す図である。

【図6】本発明の第2の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図7】ダマシンCu配線を作製する従来の半導体装置の製造方法の工程を示す図である。

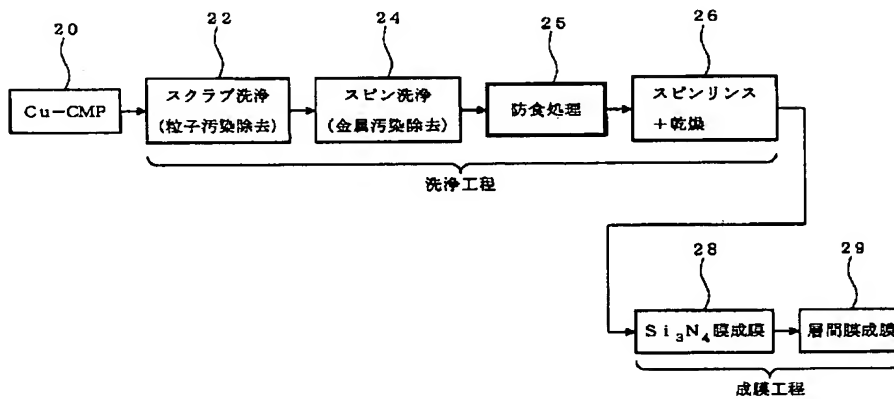
【図8】製造工程における半導体ウェハの部分断面である。

【符号の説明】

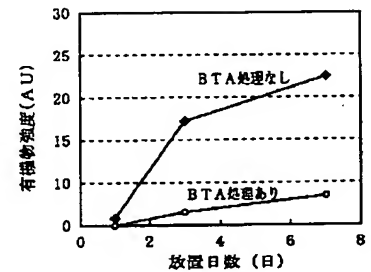
- 10 半導体基板
- 12 絶縁膜
- 14 バリア膜
- 15 Cu膜

- 16 メッキCu
- 17 Cu配線
- 18  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜
- 19 層間膜
- 20 Cu-CMP工程
- 22 スクラブ洗浄工程
- 24 スピン洗浄工程
- 26 スピンリンス・乾燥工程
- 28 成膜工程
- 29 層間膜成膜工程
- 30 (スピン洗浄+防食処理)工程

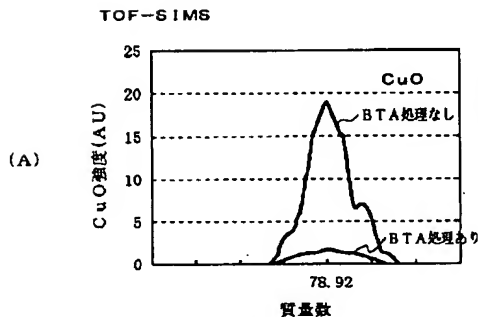
【図1】



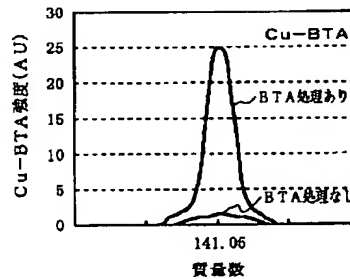
【図3】



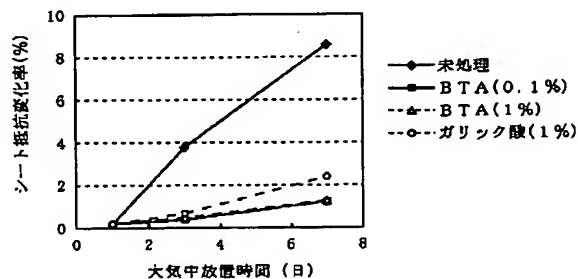
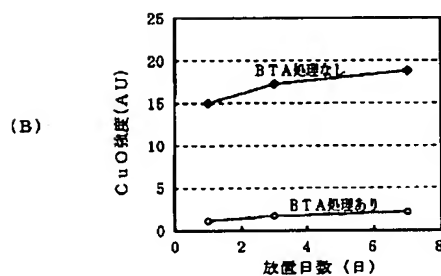
【図2】



【図4】

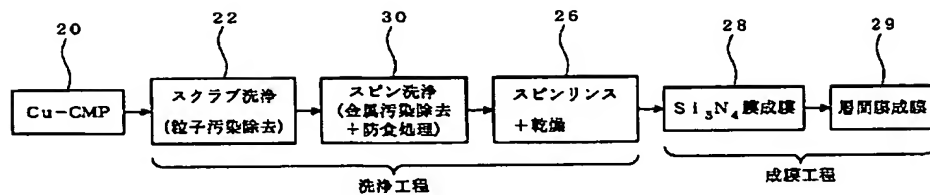


【図5】

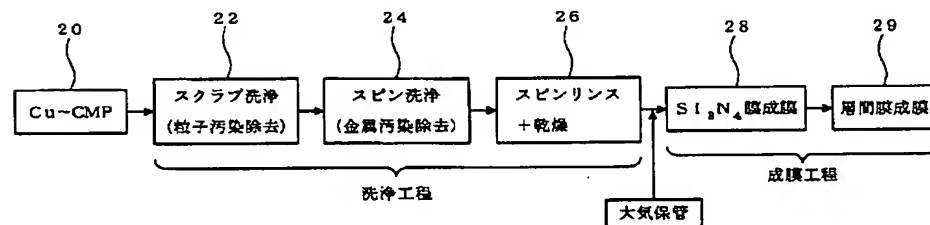




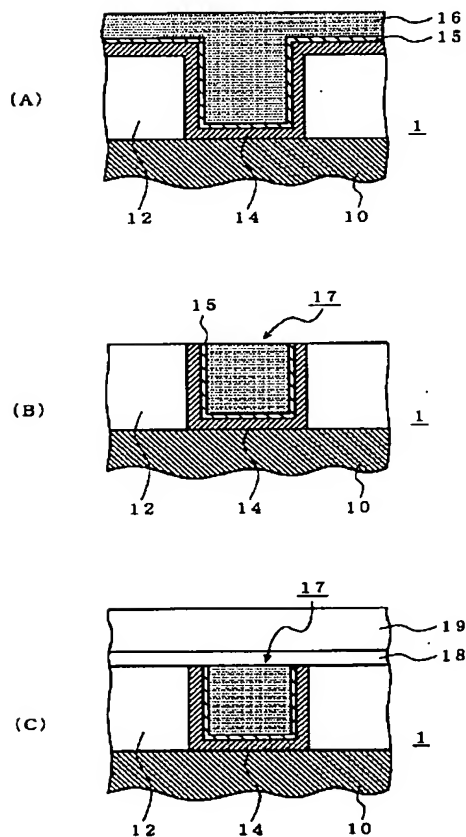
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F033 HH11 HH12 HH21 HH32 MM01  
MM12 MM13 NN06 NN07 PP06  
PP15 PP27 PP33 QQ37 QQ48  
QQ91 RR04 RR06 RR08 SS11  
SS15 XX16 XX18 XX20